

Avaliação das Concentrações Pré-industriais e Actuais de Ozono Superficial através de Séries Temporais

Sofia I. V. Sousa¹, M. C. M. Alvim-Ferraz², M. Carmo Pereira³, F. G. Martins⁴

LEPAE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

sisousa@fe.up.pt¹, aferraz@fe.up.pt², mcsp@fe.up.pt³, fgm@fe.up.pt⁴

Resumo

A importância do estudo das concentrações de ozono superficial está relacionada com os seus efeitos nocivos quando se atingem níveis elevados deste poluente.

Do ozono existente actualmente na troposfera, apenas 20% se deve à intrusão estratosférica, resultando os restantes 80% da formação fotoquímica. No entanto, quando as emissões antropogénicas ainda não afectavam a qualidade do ar, o ozono troposférico tinha origem fundamentalmente no transporte a partir da estratosfera. Assim, a análise no período pré-industrial, quando a formação fotoquímica era insignificante, fornece informações importantes sobre a contribuição da actividade humana no aumento das concentrações superficiais de ozono.

Com o objectivo de avaliar essa contribuição na área do Porto, foram comparadas concentrações em duas épocas com emissões atmosféricas completamente distintas: um período recente (2002-2003) e um período anterior ao desenvolvimento industrial da região (1861-1897). Foram estudadas as correlações mensais entre a concentração de ozono e a humidade relativa, na era pré-industrial. Foram comparadas as evoluções sazonais e as médias anuais dos dois períodos estudados e avaliados os impactes na saúde comparando as concentrações com os limiares legislados. A análise comparativa das séries temporais das concentrações de ozono e das temperaturas máxima e mínima, velocidade do vento e precipitação, permitiu a identificação de ciclos de concentrações que foram relacionados com a actividade humana em cada um dos períodos.

Os resultados obtidos permitem concluir que as concentrações superficiais de ozono têm sofrido um elevado aumento desde a era pré-industrial, tendo-se observado um aumento de 250% no mês de Maio. A análise de séries pré-industriais revelou que os ciclos existentes são sazonais excluindo a influência das actividades humanas. No período recente, os ciclos de 8 h encontrados nas concentrações de ozono, provam a grande influência dos factores antropogénicos, sendo os factores meteorológicos responsáveis pelos ciclos de 12 h e 24 h identificados.

1. Introdução

O ozono presente na troposfera é devido à sua formação fotoquímica e à intrusão estratosférica, sendo o seu estudo de elevada importância, uma vez que, quando presente em concentrações elevadas é prejudicial para a saúde humana, o clima, a vegetação, os materiais e para a composição da atmosfera.

Na era pré-industrial o ozono existente na troposfera era essencialmente causado pela intrusão estratosférica que ocorre mais intensamente na Primavera; no entanto, actualmente é fundamentalmente consequência de produção fotoquímica, tendo apenas 20% do ozono total

origem nas trocas estratosfera – troposfera (Marenco et al, 1994). Assim, as concentrações na era pré-industrial correspondem a uma atmosfera muito menos influenciada pelas actividades humanas, podendo ser consideradas concentrações de referência. Por isso, o conhecimento dos dados históricos de ozono é fundamental, para que se possa avaliar a contribuição da actividade humana no aumento das concentrações de ozono superficial observado nas últimas décadas.

Após a descoberta do ozono por Schönbein (meados do século XIX), foi-lhe atribuído um papel importante no controlo de epidemias, pelo que a sua presença na atmosfera era considerada como um índice de salubridade. Em 1850 Schönbein desenvolveu um método semi-quantitativo para medição dos níveis superficiais de ozono, que foi utilizado até ao início do século XX. Algumas interferências foram reconhecidas a este método, tendo sido efectuadas correcções por Bérigny, que em 1856 introduziu este método em França com uma escala mais precisa (Marenco et al, 1994). Em 1876, foi desenvolvido um método quantitativo por Lévy (Pavelin et al, 1999). Este cientista realizou as suas medições e simultaneamente utilizou o método de Schönbein de modo a comparar os resultados. Linvill, em 1980, tentou avaliar a influência da humidade, reconstruindo o método de Schönbein. Assim, foi obtida uma carta com a relação entre as concentrações de ozono e a humidade relativa (Linvill et al, 1980). Foram efectuados outros estudos sobre a influência da humidade, por Bojkov (1985), Volz & Kley (1988), mas apenas Anfossi et al (1991) conseguiu encontrar uma correlação, modificando a carta de Linvill (Marenco et al, 1994; Pavelin et al, 1999). Estes estudos permitem converter os níveis de ozono da era pré-industrial para valores correspondentes às metodologias analíticas actuais (Alvim Ferraz et al, 2001). Apesar de a essa conversão estarem associados erros de 25% a 33%, os níveis de ozono pré-industriais são de grande interesse, uma vez que, quando usados com prudência permitem a sua comparação com os dados recentes.

A formação de ozono fotoquímico é um processo muito complexo. Na presença de baixas concentrações de NO_x , a concentração de ozono é proporcional à razão $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$. O ozono é produzido na presença de luz solar (comprimentos de onda $<424 \text{ nm}$), através da fotólise de NO_2 :



em que M representa N_2 , O_2 ou outras moléculas capazes de adsorver o excesso de energia vibracional, permitindo a estabilização do O_3 . Uma vez formado, o O_3 reage rapidamente com o NO através da equação (3), regenerando NO_2 :



Na ausência de outras espécies químicas este ciclo atinge um estado de equilíbrio foto-estacionário, mantendo-se a concentração de ozono constante.

No entanto, também os radicais da oxidação de CO e CH_4 influenciam o aparecimento de ozono através da formação de NO_2 :



Na presença de baixas concentrações de NO_x , como era o caso na época pré-industrial, o ozono pode ser removido através da sua fotodissociação e, na presença do radical OH, através do ciclo de oxidação de CO e CH_4 . No entanto, a humidade tem um papel predominante na sua eliminação (Volz & Kley, 1988):



Em atmosferas com níveis elevados de compostos orgânicos voláteis (COV) a produção de ozono é mais complexa. Quando a razão $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ é elevada, a concentração de NO_x acelera a formação de ozono; quando a razão $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ é baixa, um aumento da concentração de NO_x conduz a um decréscimo na concentração de ozono. A predominância relativa das muitas reacções que envolvem a formação fotoquímica do ozono depende, essencialmente, das reacções que envolvem o radical OH (Barros, 1999; Sienfeld & Pandis, 1998; Sadanga et al, 2003; Pereira et al, 2004).

As emissões antropogénicas de poluentes atmosféricos têm sofrido um grande aumento influenciando directamente a variação das concentrações de ozono superficial (Guicherit & Roemer, 1999; Baldassano & Jiménez, 2002; Dueñas et al, 2002).

O principal objectivo deste estudo é a avaliação da contribuição antropogénica no aumento dos níveis superficiais de ozono, através da sua formação fotoquímica. Para isso, foram comparadas as concentrações superficiais de ozono no Porto em dois períodos distintos: um período recente de dois anos (2002-2003) e um período pré-industrial de 37 anos (1861-1897). Foi efectuada uma análise estatística clássica e de séries temporais. A primeira compreende o estudo da correlação entre as concentrações de ozono superficial e a humidade relativa na era pré-industrial, e a comparação das evoluções sazonais e das médias anuais nos dois períodos estudados. Para avaliar os impactes na saúde humana foram comparadas as concentrações com os limiares legislados. Foram também comparadas as séries temporais das concentrações de ozono e das temperaturas máxima e mínima, velocidade do vento e precipitação.

2. Metodologia

Caracterização das estações de monitorização

O Porto é a segunda maior cidade de Portugal e está localizada a Norte, com latitude e longitude de, aproximadamente, $41^{\circ}10'N$ e $8^{\circ}40'W$. Em termos climáticos o Porto é designado por Norte marítimo (Ribeiro, O. et al, 1997) sendo caracterizado por Verões quentes e secos e Invernos calmos e chuvosos, com duas estações intermédias, Primavera e Outono. A temperatura anual média é de $15^{\circ}C$ e a diferença entre os meses mais quentes e os mais frios é menor do que $10^{\circ}C$. A humidade média anual está entre 75% e 80% e a precipitação total anual varia entre 1000 mm e 1200 mm, sendo cerca de 40% no Inverno. No Verão os ventos são predominantemente de Oeste e Noroeste e no Inverno de Este e Sudeste (Monteiro, 1997; Santos et al, 2002; Pereira et al, 2004).

Hoje em dia, o Porto pertence à Área Metropolitana do Porto (AMP) esquematizada na Figura 1, estando englobados os municípios da Póvoa do Varzim, Vila do Conde, Matosinhos, Maia, Valongo, Gondomar, Vila Nova de Gaia e Espinho (Área Metropolitana do Porto, 2004). A AMP tem uma altitude máxima de 400 m nas regiões interiores, sendo limitada a Oeste pelo Oceano Atlântico com 50 km de costa, e atravessada pelo Rio Douro (entre Porto/Gondomar e Vila Nova de Gaia).

Em meados do século XIX, na cidade do Porto foi iniciada a instalação de pequenas indústrias, especialmente nas áreas do vinho, metal-mecânica, têxtil e calçado. No entanto, a atmosfera de então pode considerar-se pouco afectada pelas emissões atmosféricas, uma vez que a quantidade de poluentes produzida era insignificante, dadas as características e dimensões das indústrias instaladas.

A medição das concentrações pré-industriais no Porto iniciou-se em Dezembro de 1859, sob a responsabilidade do *Observatório Meteorológico da Eschola Medico-Cirurgica do Porto*, tendo sido efectuadas regularmente durante mais de 37 anos. Simultaneamente, também a pressão atmosférica, a temperatura, as condições higrométricas, a direcção e velocidade do vento, a precipitação e as características do céu eram registadas. A estação de medição estava localizada no *Observatório Meteorológico da Eschola Medico-Cirurgica do Porto*, onde actualmente se



Figura 1. Área Metropolitana do Porto.

encontra instalado o Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, a uma latitude de 41°8'54''N, uma longitude de 8°27'W e a 84,8 metros de altitude.

A avaliação das concentrações de ozono foi retomada no Porto em 1994, com base nos dados obtidos na rede de monitorização da qualidade do ar da AMP, cuja responsabilidade é da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDR-N).

As estações de Monitorização estudadas bem como as suas características e localização são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Estações de Monitorização.

Estação	Localização	Características/Classificação
Antas	Porto	Urbana com influências de tráfego
Boavista	Porto	Urbana com influências de tráfego
Vermoim	Maia	Urbana com influências de tráfego
Custóias	Matosinhos	Suburbana com influências industriais
Ermesinde	Valongo	Suburbana de fundo
Leça	Matosinhos	Suburbana de fundo
V. N. Telha	Maia	Rural de fundo

Os parâmetros meteorológicos analisados foram medidos continuamente no Instituto Geofísico da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, situado na Serra do Pilar em Vila Nova de Gaia, na margem direita do Rio Douro, a uma altitude de, aproximadamente 90 m. Foram analisadas as temperaturas mínima, média e máxima (TMI, TME e TMA), a pressão atmosférica (P), a humidade relativa (H), a precipitação (PP) e a velocidade do vento (VV).

Metodologias Analíticas

No Porto as determinações das concentrações de ozono entre 1859 e 1905 foram efectuadas com base no método de Schönbein. Este método consistia fundamentalmente na exposição ao ar de tiras de papel impregnadas com solução de iodeto de potássio e cozimento de amido. Após a exposição, as concentrações eram comparadas com as de 22 tiras de papel de cor diferentes graduadas de 0 (cor branca) a 21 (cor quase preta) numa gama roxo-azulada, que se encontravam num aparelho denominado *ozonometro*. Para registar as concentrações expunha-se ao ar uma tira de papel ozonométrico durante 12 horas: das 9 horas da manhã (9 am) às 9 horas da noite (9 pm) e desta hora até às 9 horas da manhã seguinte. Com estes dois valores era efectuada a média que daria o grau ozonométrico médio para cada dia. É de salientar o cuidado patente nos registos efectuados no século XIX, nomeadamente através da referência detalhada à

metodologia analítica e aos procedimentos para conservação do *ozonometro*. Ao longo do país, existia uma rede distribuída por vários observatórios que comunicavam sempre que necessário, (Fradesso da Silveira, 1864).

Actualmente, o ozono é monitorizado em contínuo através da absorção UV, e todos os equipamentos são submetidos a um programa de manutenção sendo periodicamente calibrados. As medições são enviadas para a CCDR-N em intervalos de 15 minutos, via modem, através de um software específico, *Atmis*, que contacta com todos os analisadores.

Análise Estatística Clássica

A análise da evolução das concentrações superficiais de ozono na atmosfera portuense foi efectuada com base nas concentrações médias horárias determinadas no período recente e nas concentrações médias diárias dos dois períodos analisados.

De acordo com a Equação 6, em atmosferas pouco poluídas a presença de humidade leva à eliminação do ozono. Por isso, para avaliar o nível de poluição no período pré-industrial foi analisada a correlação entre as concentrações de ozono e os valores da humidade relativa.

Foram calculadas as concentrações mensais de ozono para comparar o comportamento sazonal nos dois períodos considerados. A variação das concentrações mensais durante o ano relativamente ao mínimo foi também calculada, bem como, a variação das concentrações actuais relativamente ao período pré-industrial.

Análise de Séries Temporais

A análise de séries temporais permite a identificação de tendências de comportamento dos dados disponíveis. Consegue identificar comportamentos ocultos pela elevada variabilidade dos dados e pela razão sinal/ruído, habitualmente baixa (Tetzlaff, 1996; Salcedo et al, 1999; Sebald et al, 2000). A análise de séries temporais permite ultrapassar as dificuldades da análise estatística clássica, por isso é habitualmente utilizada neste tipo de fenómenos. Foi utilizado o modelo SATSA (Sequential Approach to Time Series Analysis) que permite o cálculo da tendência, das componentes cíclicas e do ruído (Salcedo et al, 1999).

3. Resultados e Discussão

Correlação entre as concentrações superficiais de ozono e a humidade relativa na era pré-industrial

As correlações entre os níveis de ozono superficial e a humidade relativa foram analisadas com base nas médias mensais determinadas no período pré-industrial, tendo como objectivo verificar se a humidade era responsável pela remoção de ozono de acordo com a Equação 6, para constatar que se estava em presença de baixas concentrações de NO_x, (Volz & Kley, 1988). Verificou-se que essas correlações variavam entre -0,61 e -0,32, tendo um valor global de -0,52, o que confirma que a atmosfera do período pré-industrial era pouco influenciada pelo NO_x, podendo por isso considerar-se desprezável a formação fotoquímica de ozono.

Variação sazonal das concentrações de ozono

A evolução sazonal das concentrações superficiais de ozono em 2002 e 2003 foi semelhante para todas as estações analisadas. Na Figura 2, a título de exemplo, compara-se a evolução sazonal na estação da Boavista (2002-2003), com a observada no período pré-industrial (1861-1897).

Por observação da Figura 2, verifica-se que no período pré-industrial há um ligeiro aumento dos níveis superficiais de ozono durante a Primavera, essencialmente causado pela intrusão estratosférica, o que comprova estudos previamente efectuados (Guicherit & Roemer, 1999). As concentrações máxima e mínima são 12,5 µg/m³ em Abril e 10,0 µg/m³ em Novembro, respectivamente, sendo a concentração média global 11,1 µg/m³. No período recente, há um

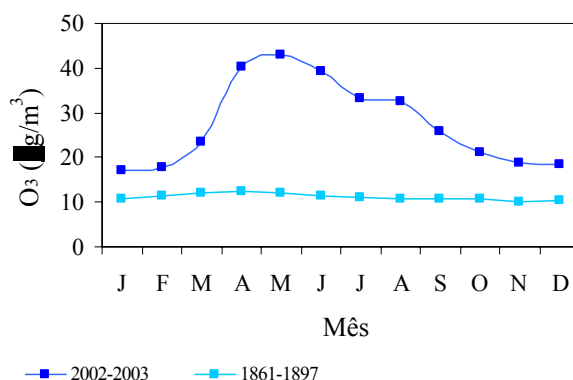


Figura 2. Comportamento sazonal padrão para os períodos recente e pré-industrial.

aumento considerável das concentrações de ozono que se inicia na Primavera apresentando valores elevados até Agosto. As concentrações máxima e mínima são, respectivamente, $42,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Maio e $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Janeiro, sendo a concentração média global para este período $28,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A variação percentual das concentrações mensais de ozono recentes, relativamente às da era pré-industrial estão representadas na Figura 3A. As variações percentuais das concentrações mensais nas eras pré-industrial e recente relativamente ao mínimo mensal em cada um destes períodos estão representadas na Figura 3B.

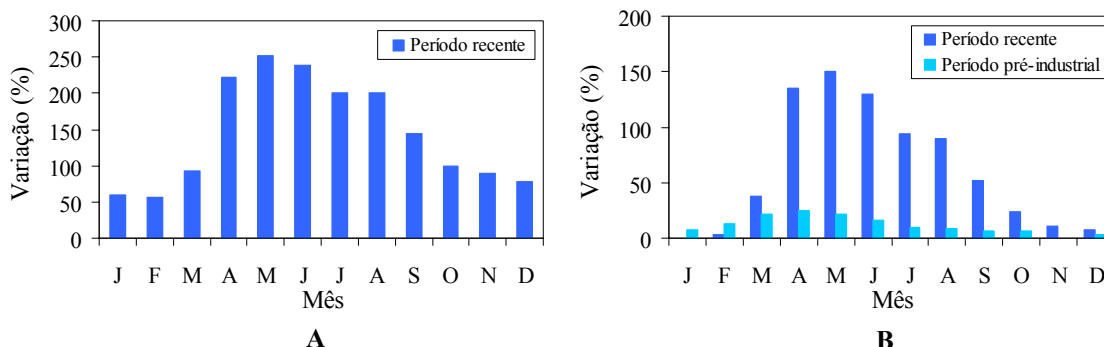


Figura 3. Variação percentual das concentrações mensais de ozono: A- período recente relativamente ao pré-industrial; B- período recente e pré-industrial relativamente ao mínimo mensal.

A Figura 3A mostra que a variação das concentrações do período recente relativamente ao pré-industrial, foi em todos os meses superior a 50%, sendo o valor máximo observado em Maio (250%).

Por observação da Figura 3B pode verificar-se que no período pré-industrial as concentrações em Março, Abril e Maio foram, respectivamente, 22%, 25% e 22% vezes superiores às observadas em Novembro. Em 2002-2003 as concentrações em Abril, Maio e Junho foram, respectivamente, 136%, 150% e 130% vezes superiores às observadas no mês de Janeiro.

Os resultados obtidos evidenciam um acentuado aumento das concentrações recentes relativamente ao período pré-industrial. Deve realçar-se que as concentrações médias mensais para o período recente variam muito mais ao longo do ano do que na era pré-industrial. Isto deve-se fundamentalmente à formação fotoquímica do ozono. Actualmente as concentrações de precursores de ozono emitidos por fontes antropogénicas (NO_x , CO e COV) são muito mais

elevadas. A formação fotoquímica a partir destes precursores é catalisada pela radiação solar que é mais intensa na Primavera e no Verão, o que justifica o aumento muito mais acentuado das concentrações nesses períodos. Pode pois concluir-se que a formação fotoquímica do ozono é responsável pelo aumento acentuado da sua concentração superficial, o que está associado ao aumento das emissões antropogénicas dos seus precursores.

Apesar de se verificarem maiores variações de concentrações na Primavera, é no Verão, quando a radiação solar é mais intensa, que os valores máximos legislados são ultrapassados com mais frequência. Em 2002 e 2003 para as estações das Antas, Boavista, Ermesinde e V. N. Telha, foram calculadas as médias octo-horárias deslizantes tendo como objectivo compará-las com o valor alvo para protecção da saúde humana ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Foram também calculadas as médias horárias para comparação com os limiares de informação ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e de alerta ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) à população. Foi ainda calculado o AOT40, que representa a soma das diferenças entre as concentrações horárias de ozono superiores a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o valor $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, utilizando apenas os dados horários obtidos entre as 8 e as 20 horas (hora da Europa Central), de Maio a Julho (inclusivé). Este valor só é válido para cálculos efectuados durante três anos consecutivos.

A Tabela 2 apresenta a comparação das concentrações máximas de ozono com os valores legislados e respectiva data de ocorrência (entre parêntesis).

Tabela 2. Comparação das concentrações máximas observadas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) com os valores legislados.

Estação	Ano	Valor alvo para protecção da saúde humana Médias octo-horárias deslizantes: $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Limiar de Informação Limiar de Alerta Médias horárias: $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Protecção da Vegetação AOT40: $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{h}$
Antas	2002	105/(1/09)	130/(17/07;11/09)	Não se aplica
	2003	149/(8/08)	219/(8/08)	Não se aplica
Boavista	2002	110/(23/04)	146/(11/09)	Não se aplica
	2003	137/(7/08)	193/(7/08)	Não se aplica
	2001	186/(20/06)	229/(20/06)	9637
Ermesinde	2002	105/(1/09)	125/(13/08)	768
	2003	171/(1/08)	217/(1/08)	8620
	2001	158/(20/06)	199/(1/06)	5508
V.N.Telha	2002	162/(11/09)	219/(11/09)	4791
	2003	170/(7/08)	250/(7/08)	8396

O valor alvo de protecção da saúde, e os limiares de informação à população foram excedidos, quer nas estações influenciadas por emissões de tráfego (Antas e Boavista) quer nas as estações de fundo (Ermesinde e V.N. Telha). O limiar de alerta à população foi ultrapassado em V. N. Telha, que é uma estação rural de fundo. Pode ainda verificar-se que o AOT40 foi excedido nas duas estações cuja análise foi possível durante três anos, sendo os valores de $18\,695 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{h}$ para a estação de V. N. Telha e $19\,025 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{h}$ para a de Ermesinde. Como já foi referido, as excedências aos valores legislados foram mais frequentes nos meses de temperaturas mais elevadas e céu limpo, o que corresponde a radiação solar mais intensa e à consequente catálise das reacções fotoquímicas responsáveis pela formação de ozono.

As médias anuais para o período pré-industrial e recente mostram-se na Figura 4. As estações consideradas para o período recente foram Antas (2002 e 2003), Boavista (2002 e 2003), Vermoim (2000,2002 e 2003), Custóias (1999 a 2003), Ermesinde (1999 a 2003), Leça (2000 a 2003) e V. N. Telha (2000 a 2003).

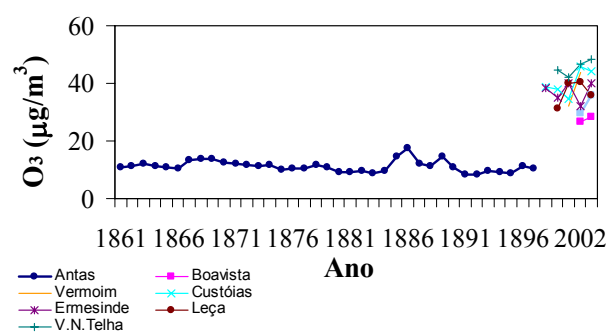


Figura 4. Médias anuais das concentrações pré-industriais e recentes.

Pode-se observar que no período pré-industrial não se verificou uma tendência clara para um aumento das concentrações. De acordo com o referido anteriormente, no período recente os níveis são consideravelmente mais elevados.

Análise de Séries Temporais

As emissões do tráfego e as variáveis meteorológicas apresentam padrões cíclicos (Hies et al, 2000; Sebaldo et al, 2000), cujo período foi analisado em comparação com o observado nas séries temporais das concentrações de ozono. Usando o programa SATSA todas as séries temporais foram sujeitas a uma transformação logarítmica para a estabilização da variância, tendo sido aplicadas diferenças de 1ª ordem para remoção da tendência. Quando existem falhas de dados disponíveis (máximo de 10%) o programa SATSA substitui os valores não disponíveis através de uma linearização da tendência das medições disponíveis. Foram analisadas as concentrações de ozono pré-industrial e recente, bem como, os parâmetros meteorológicos (TMI, TMA, PP e VV).

Com o objectivo de encontrar ciclos diários, foram analisadas as médias diárias de cada ano, entre 1861 e 1897. Para todo o período pré-industrial analisado, não foram encontrados ciclos diários quer nas concentrações de ozono, quer nos parâmetros meteorológicos. Foram ainda usadas as médias mensais, quer para as concentrações de ozono quer para as variáveis meteorológicas, durante o mesmo período, de modo a analisar a existência de ciclos mensais. A Tabela 3 apresenta o período de 12 meses identificado para cada variável, com as respectivas variâncias periódicas.

Tabela 3. Período dos ciclos mensais identificados para o período pré-industrial.

Parâmetro	Período (meses) / (Variância Periódica)
Concentração de Ozono	11.99 / (5.38%)
Temperatura Máxima	11.92 / (47.2%)
Temperatura Mínima	11.92 / (42.4%)
Precipitação	11.92 / (4.76%)
Velocidade do vento	11.77 / (6.15%)

A Figura 5 ilustra o período anual encontrado para as concentrações de ozono, para as temperaturas mínima e máxima, para a precipitação e para a velocidade do vento.

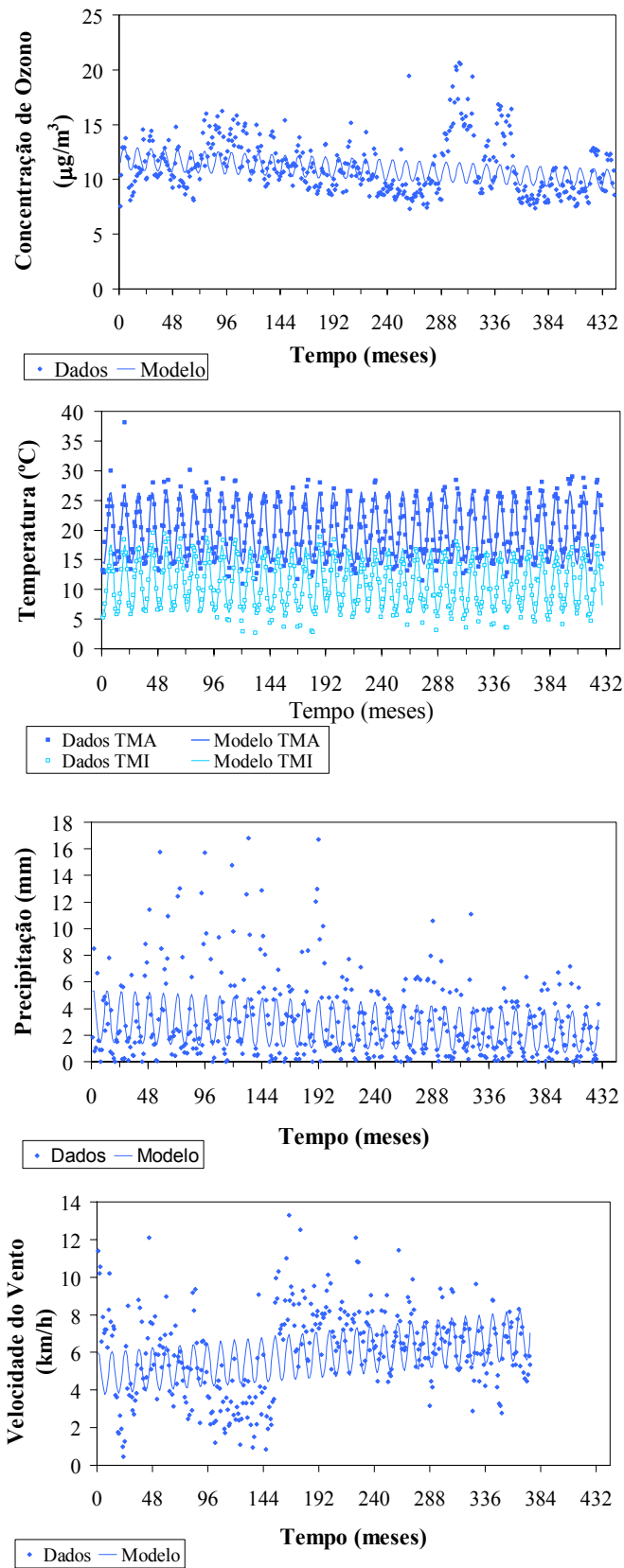


Figura 5. Séries temporais das médias mensais no período pré-industrial: concentração de ozono, temperaturas mínima e máxima, precipitação e velocidade do vento.

Como se pode verificar, são a TMI e a TMA que possuem as variâncias periódicas mais elevadas, devido à sua maior variabilidade ao longo do ano. O período de 12 meses identificado em todas as variáveis analisadas depende essencialmente de factores sazonais, pelo que não foram encontrados nas séries pré-industriais quaisquer períodos que possam ser relacionados com actividades antropogénicas.

Para os dados do período recente foi efectuado um estudo semelhante. Os períodos temporais usados nesta análise estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Estações de monitorização e respectivos períodos de tempo utilizados na análise de séries temporais.

Estação	Período de Tempo
Antas	2002-2003
Boavista	2002-2003
Vermoim	2000, 2002-2003
Custóias	1999-2003
Ermesinde	1999-2003
Leça	2000-2003
V. N. Telha	2000-20003

Os cálculos foram efectuados com base nas médias horárias, o que implicou um estudo prévio individual para cada mês, de modo a introduzir um menor ruído nas amostras. Na análise efectuada foram identificados três ciclos com grande significância: 24 h, 12 h e 8 h. Na Tabela 5 são apresentadas as percentagens de significância para cada período.

Tabela 5. Ciclos horários e respectivas percentagens de significância para as estações em estudo.

Ciclos	Estação						
	Antas	Boavista	Vermoim	Custóias	Ermesinde	Leça	V. N. Telha
24 h	58.3%	58.3%	75.0%	76.7%	70.0%	61.7%	89.6%
12 h	91.7%	95.8%	77.8%	68.3%	76.7%	43.3%	70.8%
8 h	58.3%	66.7%	44.4%	46.7%	53.3%	25.0%	31.3%

A Figura 6 representa, a título de exemplo, a série temporal diária das concentrações de ozono na estação da Boavista durante os primeiros 5 dias do mês de Julho.

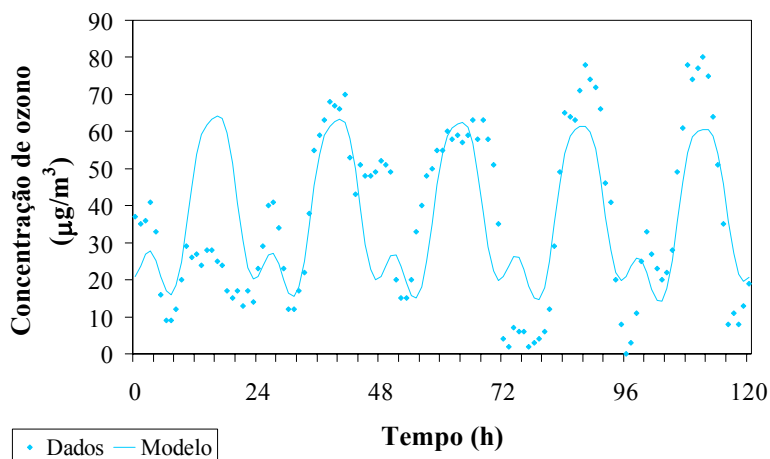


Figura 6. Série temporal diária das concentrações de ozono na estação da Boavista (1 a 5 de Julho de 2003).

Os ciclos de 24 h e 12 h estão associados a fenómenos meteorológicos, nomeadamente à variação da radiação solar e à respectiva influência na formação fotoquímica durante o dia e a noite (Hogrefe et al, 2001). O ciclo de 8 h está essencialmente relacionado com as actividades

antropogénicas, nomeadamente com o tráfego. Às 8 horas verifica-se um mínimo nas concentrações de ozono uma vez que as concentrações de NO_x são mais elevadas. Às 16 horas observa-se um máximo correspondente à maior intensidade da formação fotoquímica. Observa-se ainda um máximo relativo às 4 horas que se deve ao transporte horizontal de ozono provocado por ventos predominantemente de Este que prevalecem durante a noite nesta região (Mesquita et al, 2004).

Por observação da Tabela 5 pode concluir-se que as estações das Antas e da Boavista apresentam ciclos com, aproximadamente, a mesma significância, uma vez que ambas são fortemente influenciadas pelo tráfego. O ciclo com maior significância é o de 12 h. Embora a estação de Vermoim também seja influenciada pelo tráfego, como este é aí menos intenso, o ciclo de 8 h tem menor significância que nas estações das Antas e da Boavista. O estudo demonstra ainda uma diferença acentuada na estação de Ermesinde, no que diz respeito ao ciclo de 12 h, que tem menor significado do que nas outras estações de fundo, provavelmente por influência de tráfego, uma vez que a estação está localizada na proximidade de uma via rápida.

No que diz respeito às variáveis meteorológicas, a ocorrência de ciclos horários foi apenas estudada para a velocidade do vento, uma vez que esta foi a única variável para a qual se dispunha de valores horários. A Figura 7 apresenta um exemplo dos ciclos de 24 h e 12 h observados, que por serem idênticos aos identificados nas concentrações de ozono, mostram a influência da velocidade do vento nos níveis de ozono observados.

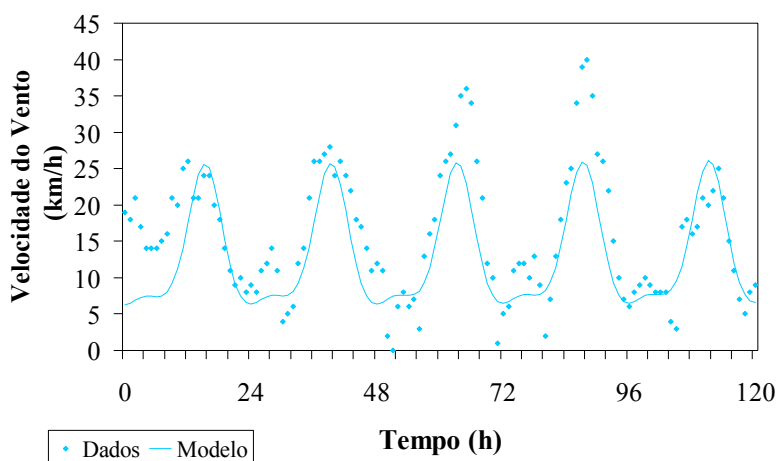


Figura 7. Série temporal diária da velocidade do vento (1 a 5 de Julho de 2003).

A ocorrência de ciclos diários também foi alvo de análise através das respectivas médias diárias. Para as concentrações de ozono, e durante o período de tempo em estudo, não foram encontrados ciclos significativos, tal como para todos os parâmetros meteorológicos estudados.

A ocorrência de ciclos mensais foi analisada através das respectivas médias mensais. Nas séries de concentrações de ozono não se observou a ocorrência de ciclos mensais. Na análise efectuada às variáveis meteorológicas foram encontrados períodos de 12 meses para a TMI e TMA, correspondentes ao comportamento sazonal típico destas variáveis, como se exemplifica na Figura 8.

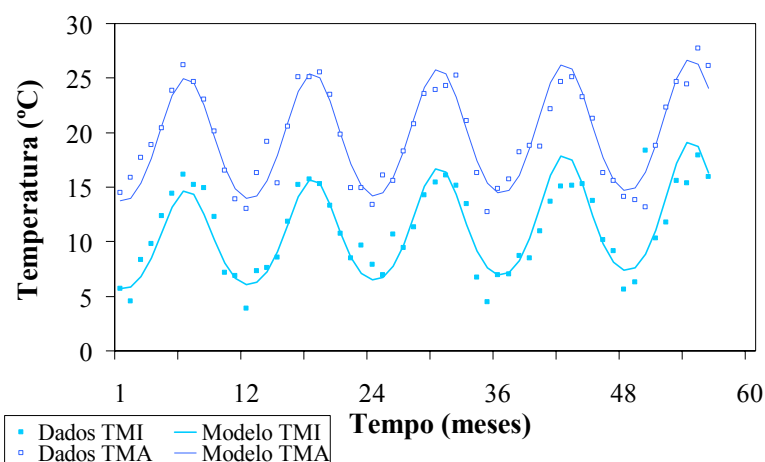


Figura 8. Séries temporais mensais de temperaturas mínima e máxima, de 1999 a 2003.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que as correlações mensais entre os níveis de ozono superficial e a humidade relativa variaram entre -0,61 e -0,32, tendo um valor global de -0,52, o que confirma que a atmosfera do período pré-industrial era pouco influenciada pelo NO_x , podendo considerar-se desprezável a formação fotoquímica de ozono.

A evolução sazonal das concentrações superficiais de ozono para ambos os períodos evidencia um acentuado aumento das concentrações recentes relativamente ao período pré-industrial. Deve realçar-se que as concentrações médias mensais para o período recente variam muito mais ao longo do ano do que na era pré-industrial. Conclui-se assim, que a formação fotoquímica do ozono é responsável pelo aumento acentuado da sua concentração superficial, o que está associado ao aumento das emissões antropogénicas dos seus precursores.

Actualmente, as excedências aos valores legislados foram mais frequentes nos meses de temperaturas mais elevadas e céu limpo, o que corresponde a radiação solar mais intensa e à consequente catálise das reacções fotoquímicas responsáveis pela formação de ozono. O valor alvo de protecção da saúde, e os limiares de informação à população foram excedidos, quer nas estações influenciadas por emissões de tráfego, quer nas as estações de fundo. O limiar de alerta à população foi ultrapassado numa estação rural de fundo.

Na análise de séries temporais do período pré-industrial foram identificados períodos de 12 meses em todas as variáveis analisadas que dependem essencialmente de factores sazonais, pelo que não foram encontrados nas séries pré-industriais quaisquer períodos que possam ser relacionados com actividades antropogénicas.

No período recente, os ciclos de 8 h encontrados nas concentrações de ozono, provam a grande influência dos factores antropogénicos, sendo os factores meteorológicos responsáveis pelos ciclos de 12 h e 24 h identificados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CCDDR-N e ao IGFCUP pela cedência dos dados de qualidade do ar e meteorológicos, respectivamente, para o estudo efectuado.

Referências

Alvim Ferraz M. C.M., Barros. M. A. R. P., Mota M. F. G., Elisa M. E. C. A., F.G. Martins & T. Elsa M. S. Costa (2001): Níveis de Ozono na Atmosfera Portuguesa: Comparação dos Valores

Actuais com os Medidos no Século XIX. *Aqua 2001*- IV Jornadas sobre Ambiente e Qualidade, Universidade Moderna, Porto, 25-26 Outubro de 2001.

Anfossi, D., Sandroni, S. & Viarengo, S. (1991): Tropospheric ozone in the nineteenth century: the Moncalieri series, *J. Geophys. Res.*, Vol (96), 17349-17352.

Área Metropolitana do Porto, <http://www.amp.pt/> (acesso em Julho 2004)

Baldassano J. M., Valera E. & Jiménez, P. (2003): Air quality data from large cities, *The Science of the Total Environment*, Vol (307), 141-165.

Barros, N. (1999): Poluição Atmosférica por foto-oxidante: o ozono troposférico na região de Lisboa. Tese de Douturamento.

Bojkov, R. (1985): Surface Ozone During the Second Half of the Nineteenth Century, *J. Climat. Appl. Met.*, Vol (25), 343-352.

Dueñas C., Fernández M. C., Cañete S., Carretero J. & Liger E. (2002): Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, *The Science of the Total Environment*, Vol (299), 97-113.

Fradesso da Silveira, J. H. (1864): *Annaes do observatório do Infante D. Luiz*, Volume Segundo, Imprensa Nacional, Lisboa, VII-VII.

Guicherit R. & Roemer M. (2000): Tropospheric ozone trends, *Chem.- Glob. Change Science*, Vol (2), 167-183.

Hogrefe C., Trivikrama R., Kasibhata P., Hão W., Sistla G., Mathur R. & McHenry J. (2001): Evaluating the performance of regional-scale photochemical modeling systems: Part II-ozone predictions, *Atmos. Environ.*, Vol (35), 4175-4188.

Linville D. E., Hooker W. J. & Olson B. (1980): Ozone in Michigan's Environment 1876-1880, *Mon. Weather Rev.*, Vol (108), 1883-1891.

Marengo, A., Gouget, H., Nédélec, P. & Pagés J.-P. (1994): Evidence of a long-term in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive Radiative forcing., *J. Geophys. Res.*, Vol (16), 617-632.

Mesquita, M., Alvim-Ferraz, M., Ferreira M. & Góis J. (2004): A Influência dos Ventos Locais no Aumento das Concentrações de Ozono Superficial, 8ª Conferência Nacional de Ambiente, Lisboa, 27-29 Outubro.

Monteiro A. (1997): O Clima Urbano do Porto: Contribuição para a definição das estratégias de planeamento e ordenamento do território, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Pavelin, E. G., Johnson C. E., Rughooputh S. & Toumi R. (1999): Evaluation of pre-industrial surface ozone measurements made using Schönbein's method, *Atmos. Environ.*, Vol (33), 919-929.

Pereira M. C., Alvim-Ferraz M. C. M. & Santos R. C. (2004): Relevant aspects of air quality in Oporto (Portugal): PM₁₀ and O₃. *Environmental Monitoring and Assessment*, in press.

Ribeiro, O., Lautensach, H. & Daveau S. (1987): *Geografia de Portugal II: O Ritmo Climático e a Paisagem*, João Sá da Costa, Lisboa.

Sadanga Y., Matsumoto J. & Kajii Y. (2003): Photochemical reactions in the urban air: Recent understandings of radical chemistry, *J. of Photochemistry and Photobiology*, Vol (4), 85-104.

Salcedo R. L.R., Alvim-Ferraz M. C. M., Alves C. A. & Martins F. G. (1999). Time-series analysis of air pollution data, *Atmos. Environ.*, Vol (33), 2361-2372.

Santos F. D., Forbes K. & Moita R. (2002): Climate Change in Portugal: Scenarios, Impacts and Adaptation Measures SIAM Project, Gradiva, Lisboa.

Sebald L. Treffeisen R., Reimer E. & Hies T. (2000): Spectral analysis of air pollutants. Part 2: ozone time series, *Atmos. Environ.*, Vol (34), 3503-3509.

Seinfeld, J.H. & Pandis S.N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics – from Air Pollution to Climate Changes*, A Wiley-Interscience Publication, USA.

Tetzlaff G. (1997): A Component Time-Series model SO₂ Data: Forecasting, Interpretation and Modification, *Atmos. Environ.*, Vol (31), 1285-1295.

Volz A. & Kley D. (1988): Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, Vol (332), 240-242.